

OTKA 48978 beszámoló

A pályázat „**Kutatás munkaterve**” című 2. sz. mellékletben leírt célok sorrendjében adom meg a feladat teljesítését.

1. Munkaszakasz, 2005 év

„A nanokristályok szintézise területén” a kitűzött cél az előre meghatározott morfológiájú nanokristályok nemesfémek sóiból való kontrollált előállítása volt. A „Várható eredmény” ebben a munkaszakaszban 3 dolgozat és nemzetközi konferencián való megjelenés volt.

A meghatározott morfológiával való szintézis egyik meghatározó eleme a felületvédő anyagok felderítése volt. A másik a nanorészecskék szintézisének kísérleti körülményeinek optimalizálása. Az alábbi 1 táblázat (Molnár Éva PhD disszertációja, 2007) mutatja a végrehajtott szintézisek összefoglalását.

1. táblázat Előállított Pt szolok




































Jelölés	Koncentráció		Redukáló ágens	A szintézis ideje	A szintézis hőmérséklete	Pt tartalom a hordozón (t%)
	Pt	„sapka molekula”				
K₂PtCl₄	10 ⁻⁴ M	-	H ₂	1 éjszaka	RT	0,2
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	3 nap, keverve	RT	0,1
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	3 nap, keverve	RT	0,2
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	2 nap, keverve	RT	-
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	2 nap, keverve	RT	-
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 nap, keverve	RT	-
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
SPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka, keverve	RT	0,1
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	H ₂	1 éjszaka, keverve	RT	0,1
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	H ₂	1 éjszaka	50 °C	0,1
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	H ₂	1 éjszaka, keverve	50 °C	-
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	100x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	-
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	20x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	0,1
NIPA	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	2x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	-
PVP	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
PVP	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka, keverve	RT	0,1
PVP	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	50 °C	0,1
PVP	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka, keverve	50 °C	-
PVP	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	<i>in situ</i> EtOH	1 éjszaka	RT	0,1
MTABr I	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
MTABr II	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1
MTABr I	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	100x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	-
MTABr II	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	0,1
AOT	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	0,1

DDAB	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	0,1
CTABr	10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	100x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	-
CTABr II	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	100x N ₂ H ₄	1 éjszaka	RT	-
CTABr II	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M	H ₂	1 éjszaka	RT	0,1

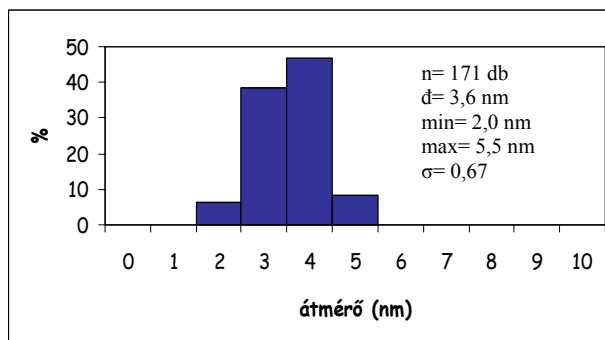
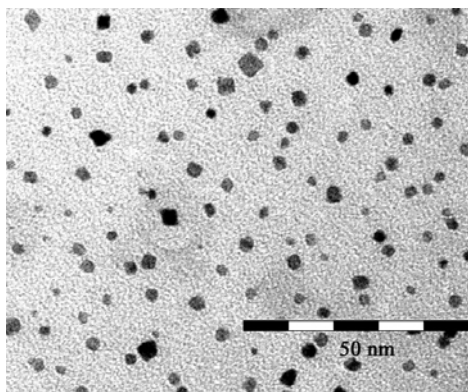
A táblázat adatai arra utalnak, hogy a PVP és a NIPA az a két alkalmas felületvédő anyag, melyek jelenlétében tetraéderes, illetve köbös platina részecskék szintetizálhatók viszonylag egyszerű kísérleti körülmények között.

A 2. táblázatban a részecskék morfológiájának változása látható a szintéziselegységhez adott felületvédő anyagok függvényében.

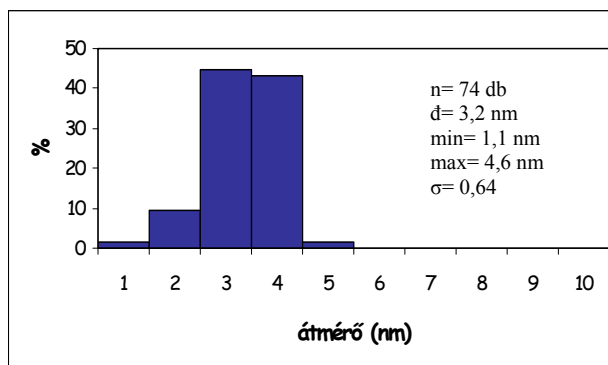
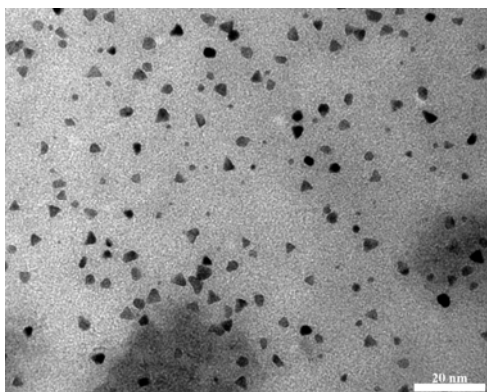
2. táblázat A szintetizált Pt nanorészecskék jellemző alakja, mérete és méreteloszlása

Jelölés	átmérő (nm)	szórás	alak
SPA (RT)	5,45 nm	±2,05	
SPA (RT, 2xH₂O)	6,06 nm ¹	±1,42	 
SPA (RT, 2xH₂O, 3 nap keverés)	7,35 nm	±1,46	 
SPA (RT, 3 nap gy. kev.)	16,24 nm	±5,02	 
SPA (RT, 2 nap kev.)	2,77 nm	±1,92	 
SPA (RT, 1 nap kev., 2xH₂O)	9,18 nm	±2,86	 
SPA (50°C, 2xH₂O)	7,43 nm	±1,59	 
SPA (50°C, 1. kev., 2xH₂O)	5,56 nm	±1,05	 
NIPA (RT, 2xH₂O)	3,57 nm	±0,67	 
NIPA (RT, 1. kev., 2xH₂O)	2,81 nm	±0,67	 
NIPA (50°C, 2xH₂O)	3,79 nm	±1,3	 
NIPA (50°C, 1. kev. 2xH₂O)	4,59 nm	±0,98	
NIPA (RT, 2xH₂O, red. N₂H₄ (100x))	294,11 nm	±79,85	korall-forma aggregátumok
NIPA (RT, 2xH₂O, red. N₂H₄ (20x))	361,54 nm	±71,48	korall-forma aggregátumok
PVP (RT, 2xH₂O)	3,29 nm	±0,64	
PVP (RT, 1. kev., 2xH₂O)	3,74 nm	±0,78	  
PVP (50°C, 2xH₂O)	3,96 nm	±0,75	 
PVP (50°C, 1. kev. 2xH₂O)	4,59 nm	±0,98	  
PVP (in situ, red. EtOH)	3,14 nm ?	±0,6	nem meghat.
MTABr I (RT, 2xH₂O)	4,06 nm	±1,35	 
MTABr II (RT, 2xH₂O)	3,46 nm	±1,45	 
MTABr I (RT, 2xH₂O, red. 100xN₂H₄, sötét)	1,04 nm	±0,15	nem meghat..
MTABr II (RT, 2xH₂O, red. 100xN₂H₄, végig sötét)	0,94 nm	±0,3	nem meghat.
AOT (RT, 1:1 2xH₂O:ciklohexán, red. N₂H₄)	1,45 nm	±0,63	reverz micella
DDAB (RT, 2xH₂O, végig sötét, red. N₂H₄)	1,26 nm	±0,51	reverz micella
CTABr (RT, 2xH₂O, red. 100xN₂H₄)	2,66 nm	±0,66	nem meghat.
CTABr II (RT, 2xH₂O, red. 100xN₂H₄)	1,84 nm	±0,79	nem meghat.
CTABr II (RT, 2xH₂O, red. H₂)	1,82 nm	±0,45	nem meghat.

A köbös és tetraéderes részecskéket és részecskeméret eloszlásukat mutatja az 1. és a 2. ábra. Látható, hogy a részecskék átlagos mérete 4 nm alatt van mindkét esetben. Ez abból a szempontból fontos eredmény, hogy a hordozónak kiválasztott SBA-15 szilikát pórusainak mérete ennél nagyobb, általában 5-6 nm. Tehát a részecskék mérete nem akadályozza a pórusokba való bejutást.



1. ábra. NIPA jelenlétében előállított Pt nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása



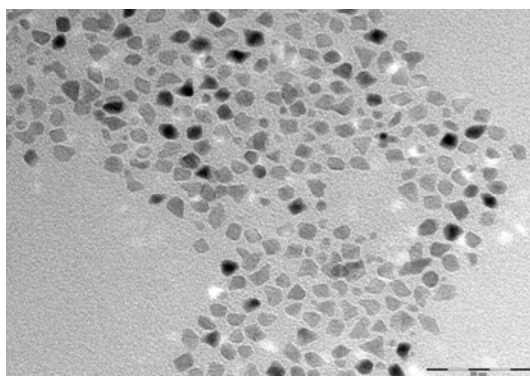
2. ábra. PVP jelenlétében előállított Pt nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása

A szintetizált nanorészecskék méretét, hőstabilitását TEM és XRD technikával határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy a nanorészecskék mintegy 350 °C-ig megtartják alakjukat akkor is, ha nincsenek hordozón megkötve. Hordozóban kötve ez a hőmérséklet 500 °C is meghaladhatja.

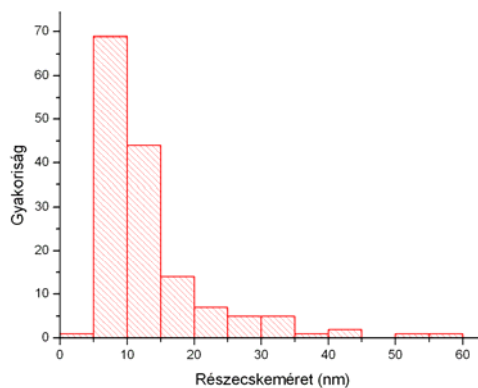
Tanulmányoztuk ródium nanorészecskék előállítását több módszerrel:

- Normál micellákkal: C14TABr (cetiltrimetilammónium bromid) felhasználásával.
- Polimerekkel: Poliakrilamid, poliakrilsav, polivinil pirrolidon (PVP) jelenlétében és AOT/heptán/víz mikroemulzióban: AOT (Nátrium (2-ethylhexil) szulfoszukcinát) segítségével.

A részecskék TEM képét az alábbi, 3. ábra mutatja, míg a részecskeméret eloszlást a 4. ábrán láthatjuk.



3. ábra. Ródium nanorészecskék.



4. ábra. a ródium nanokristályok részecskeméret eloszlása.

Nem fém nanorészecskéket szintetizáltunk különböző reakciókhoz. Vasoxid és kobaltoxid részecskéket készítettünk irodalmi szintézismódszerek alapján. Ezeket a nanorészecskéket szén nanocsőre kívántunk deponálni.

CdS nanorészecskéket állítottunk elő trititanát nanocsövek felületén, s ezt a katalizátort heterogén fotokatalitikus tesztreakcióban próbáltuk ki.

A munkaszakasz teljesítettnek tekintjük a részletesen bemutatott eredmények és a publikációs listában szereplő dolgozatok alapján.

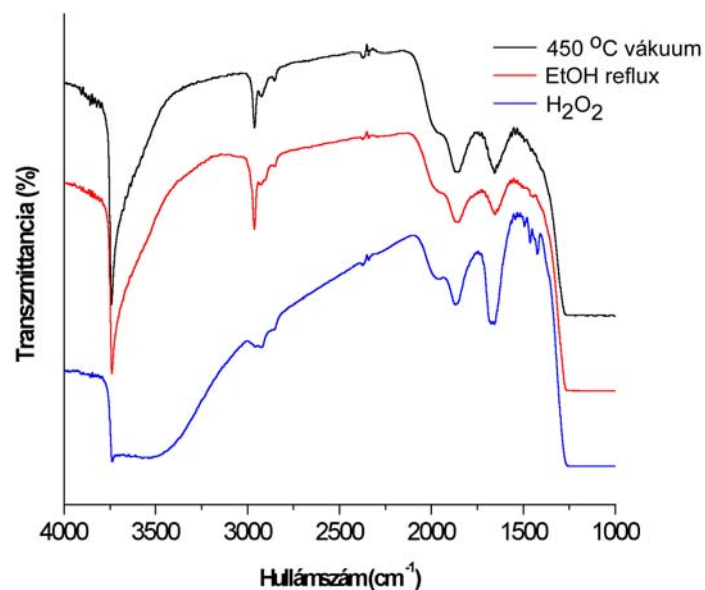
2. Munkaszakasz, 2006 év

A második munkaszakasz feladatai a határozott morfológiával rendelkező fém nanorészecskék hordozóra-hordozóban való deponálására vonatkozott. Az eredményekkel kapcsolatban 3 dolgozatot és konferencia bemutatást terveztünk.

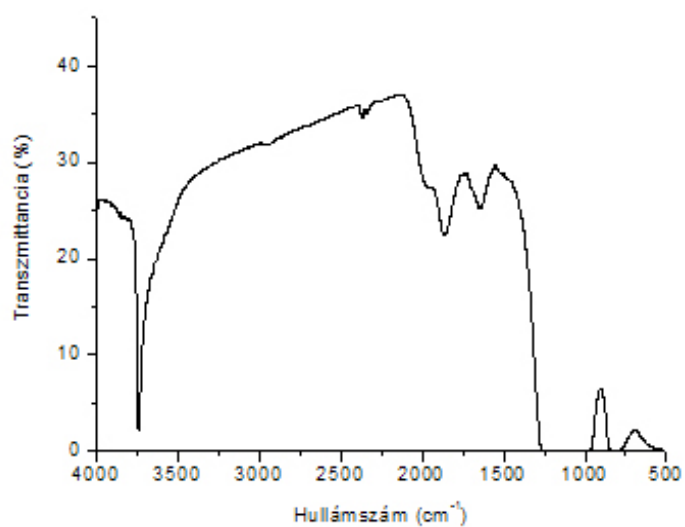
Amikor a nemesfém nanorészecskék vizes közegű kolloid oldatának előállítását optimalizáltuk a feladat a katalizátorkészítés módszerének kidolgozása volt. Három lehetőséget vizsgáltunk meg, amelyeket Somorjai Gábor laboratóriumában végzett kísérleteink iniciáltak.

Az a módszer, amelyben a nemesfém kolloid oldatát belekevertük a mezopórusos szilikát – főként az SBA-15 nevű anyaggal dolgoztunk, amelynek szintézisét rutinszerűen végeztük laboratóriumunkban – szintéziselegyébe viszonylag egyszerűnek tűnt. Tapasztalataink szerint nem ülepedett ki a nemesfémrészecske a szintézis ideje alatt. Azonban sok esetben a fémrészecske nem volt hozzáférhető az adszorbens molekulák számára. Ennek oka az volt, hogy a szilikát bevonta a fémrészecskét és beágyazta a szilikát rendszerbe. Emiatt ezt a módszert nem használtuk további kísérleteinkben.

A nemesfém nanorészecskék kolloid oldatával impregnáltuk az SBA-15 szilikátot. A mezopórusos szilikátból először eltávolítottuk a szintéziséhez szükséges templátot – ezt több kísérletben tanulmányoztuk, pl. oldószeres extrakcióval, ózonos oxidációval, hidrogén-peroxidos kezeléssel (lásd az alábbi 5. ábrát) és a legalkalmasabbnak bizonyult levegőben való 500 °C-on végrehajtott kalcinálással, lásd a 6. ábrát.

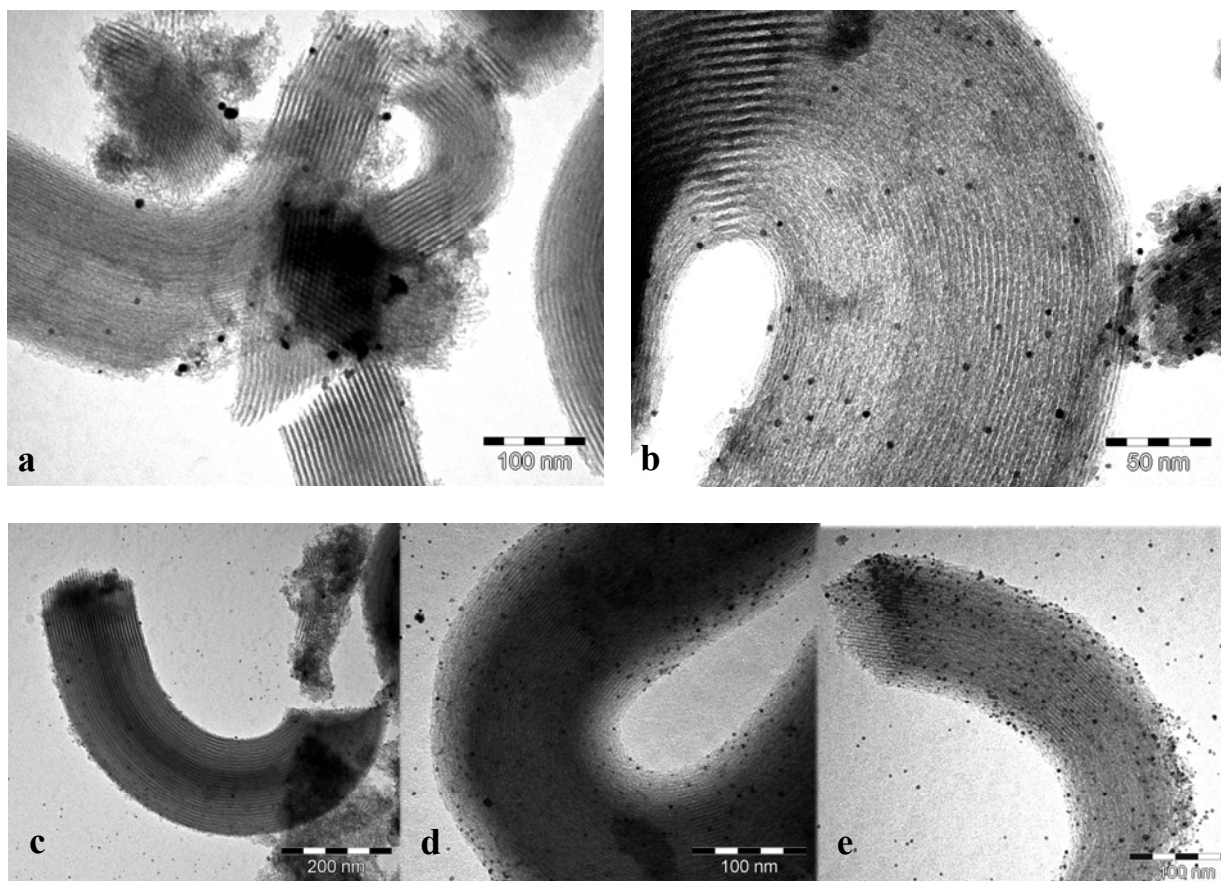


5. ábra. Különböző templát eltávolítási módszerek után nyert IR spektrumok (0,1 t% Pt/SBA-15, PVP, impr.)



6. ábra. Az 500 °C-on aktivált SBA-15 IR spektruma

Azt vártuk, hogy impregnálás során a templát eltávolítása által felszabaduló pórusokba a fémrészecskék bediffundálnak. A módszer eredménye olyan katalizátor prekursor volt, amelyben/en mind a szilikát külső, mind belső felületén, azaz csatornáiban megfigyelhetők voltak a platina nanorészecskék.

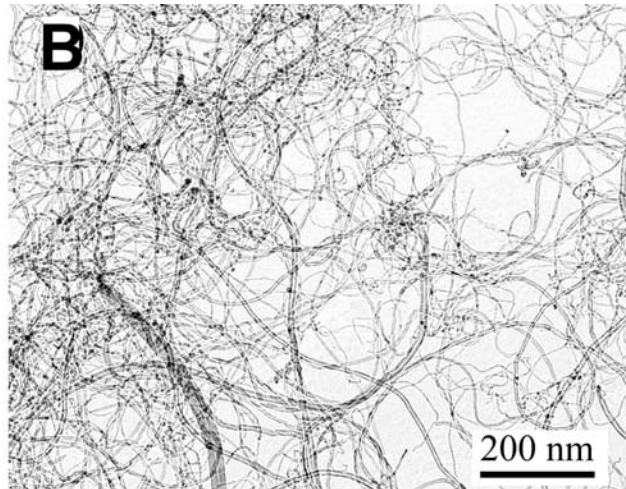
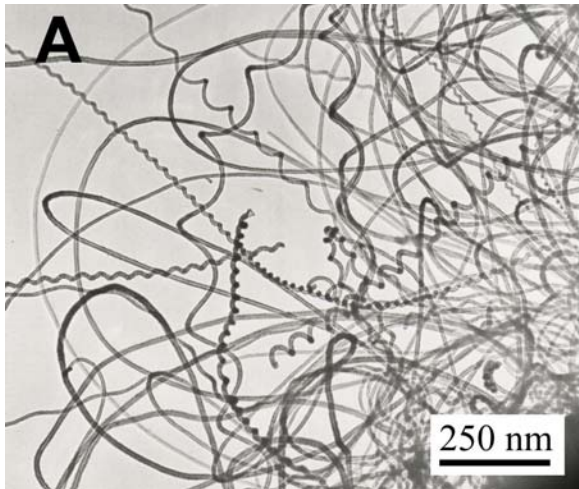


7. ábra. Impregnálással és szonikálással előállított Pt/SBA-15 katalizátorok TEM felvételei (**a:** 0,1 t% Pt/SBA-15, SPA, 2 h impr., **b:** 0,1 t% Pt/SBA-15, NIPA, 10 h szonik.), **c, d, e:** különböző ideig szonikált 5 t% Pt (NIPA)/SBA-15 (**c:** 5 h, **d:** 10 h, **e:** 15 h)

Az egyszerű impregnálásnál sokkal jobb eredményt adott az ultrahangos kezelés mellet végzett impregnálás. Ezt mutatja az előző, a 7. ábra. Az is látható az ábra képein, hogy a platina-koncentráció jelentős hatással van a részecskék elhelyezkedésére. Nagy koncentrációnál a külső és a belső felületen egyaránt jelentős számú részecske található.

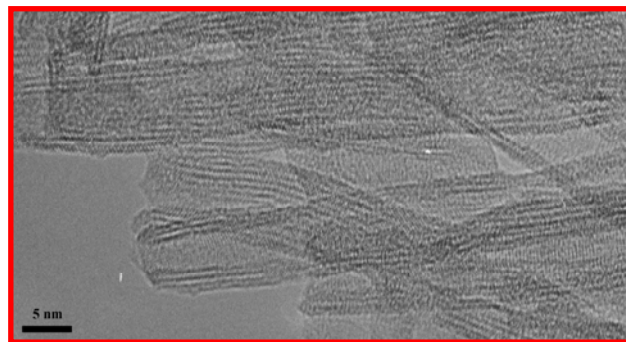
A következtetésünk a katalizátorok szintézisével kapcsolatban az, hogy az impregnálás során a részecskék az SBA-15 szilikát külső felületén és csatornáiban egyaránt helyet foglalnak és a külső felületen több helyezkedik el a részecskékből. Az ultrahangos kezeléssel segített impregnálásnál ugyancsak mindkét lehetőségben vannak nanorészecskék, de azok dominánsan a szilikát csatornáiban foglalnak helyet.

Az előregyártott fém és nem fém nanorészecskék katalizátorkénti felhasználásához a vasoxid és kobaltoxid nanorészecskéket szén nanocsöveken deponáltuk. A szén nanocsövek jellemző TEM képe a 8. ábrán látható.

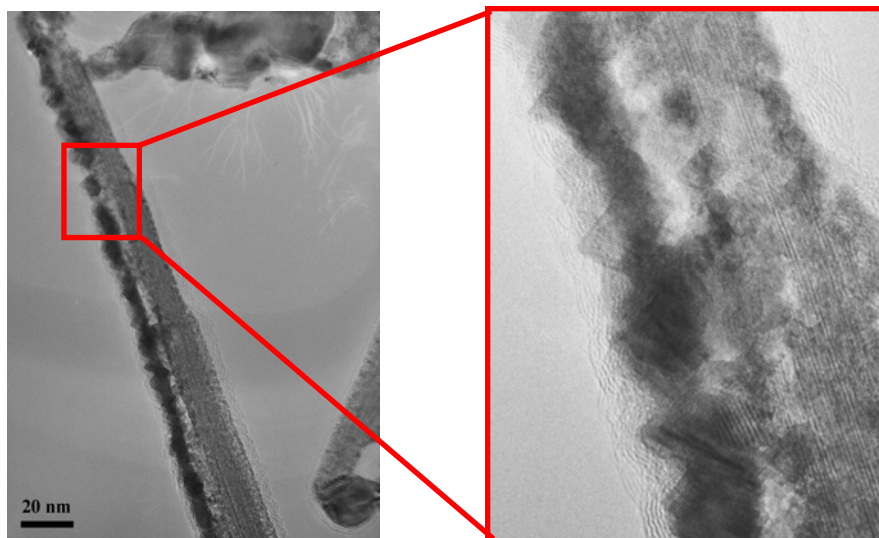


8. ábra: A katalizátorhordozóként alkalmazott és laboratóriumunkban CCVD módszerrel szintetizált szén nanocsövek TEM képe. A katalizátorkészítéshez a szokványos impregnációs módszert alkalmaztuk.

A CdS részecskéket a titanát nanocsövekre a következőképpen vittük fel. A titanát nanocsöveket, melyeknek a TEM képe látható a 9. ábrán, kadmiumionokkal ioncseréltük és ezt követően H_2S gázt buboréktattunk át a szuszpenzió. A szulfidálási reakcióban képződött termék TEM képét a 10. ábrán mutatjuk be.



9. ábra. A laboratóriumunkban szintetizált és szabadalmaztatott titanát nanocsövek TEM képe



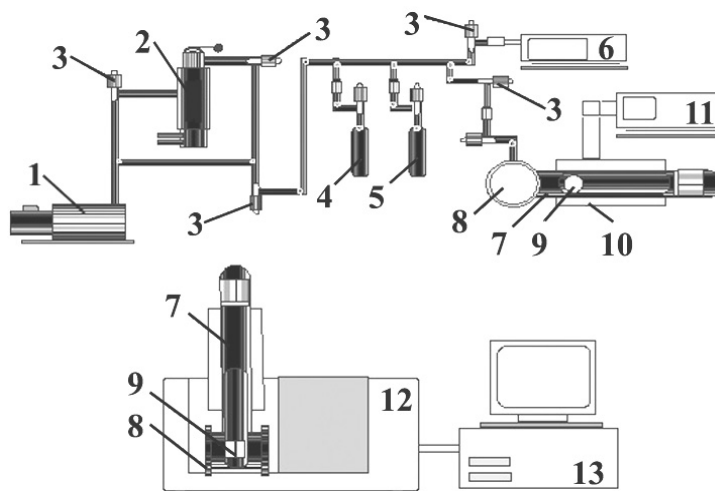
10. ábra. A titanát nanocsöveken létrehozott CdS nanorészecskék

A 2. munkaszakaszban vállalt feladatokat teljesítettnek tekintjük, a bemutatott részletes eredmények és a publikációs listában megadott dolgozatok és konferencia részvételét alapján.

3. munkaszakasz, 2007

Az előállított katalizátorok katalitikus aktivitásának tanulmányozása volt a feladat. A reakció, amelyet kiválasztottunk a ciklohexén, illetve a CO hidrogénezése. A katalitikus aktivitás és a nemesfém részecske morfológiájának összefüggését tanulmányoztuk. Az eredményekből 3 dolgozat, illetve konferencia megjelenés volt tervezve.

A katalitikus aktivitás meghatározásához infravörös spektroszkópiás cella-reaktort és egy szokványos áramlásos csőreaktort használtunk. A cellareaktor, amelynek sematikus vázlatát alább látható a 11. ábrán, alkalmas volt arra, hogy a katalizátorból készített önhordó lemezkét vákuumban, vagy bármely gázatmoszférában előkezeljünk. Előkezelés után az önhordó lemezkét el lehet mozgatni a fényútba, illetve a cella termosztát részébe. Üres fényútnál a reagáló gázok spektrumát, a fényútba helyezett pasztilla esetén az katalizátor felületén lévő adszorbátumokat lehet analizálni.



11. ábra A katalitikus vizsgálatokhoz használt vákuumrendszer sematikus rajza

1. rotációs szivattyú, 2. olajdiffúziós szivattyú, 3. teflon csap, 4. C_6H_{10} , 5. H_2 , 6. vákuum mérő, 7. IR-cella, 8. KBr ablak, 9. pasztilla, 10. kályha, 11. hőfokszabályozó, 12. spektrofotométer, 13. PC

Vizsgáltuk a katalizátor készítés módszerének, a platinatartalomnak, a reakcióhőmérsékletnek, ciklohexén/hidrogén aránynak és a részecske morfológiájának a hatását.

A katalizátor előkészítés tanulmányozásának eredményei

A modell katalizátor készítéséhez az ismert módszerek közül az elvárásainkhoz legmegfelelőbbnek az egyszerű impregnálás ultrahangos kezeléssel módosított változata tűnt. Az ultrahangos kezelés optimális idejéül 5 óra adódott. Ez az idő elegendő volt arra, hogy az SBA-15-nek a templát eltávolítása után szabaddá váló pórusaiba a platina nanorészecskék döntő többsége bejusson.

Tanulmányoztuk a templát és a platinarészecskék felületét védő szerves anyag eltávolításának a lehetőségét. A szintézisből kikerült SBA-15-ből a templátot el kell távolítani, hogy az üres pórusokba a platina nanorészecskéket be lehessen juttatni. Több templáteltávolítási módszert, köztük a hidrogén-peroxiddal és az ózonnal való oxidációt, az

oldószeres extrakciót és a levegővel, illetve oxigénnel történő kiégetést is kipróbáltunk. Ez utóbbit találtuk legalkalmasabbnak. Alkalmazási körülményeinek felderítéséhez megvizsgáltuk az SBA-15 termikus stabilitását és azt tapasztaltuk, hogy a szignifikáns rendezettségcsökkenés csak 800 °C-on végzett hőkezelés után lép fel. 500 °C-on végrehajtott oxigénes reakcióval a templát maradéktalanul eltávolítható volt.

A platinatartalmú mintákból a platinán lévő felületvédő polimer eltávolításához az 500 °C-on végzett oxigénes kezelés szintén megfelelőnek bizonyult. Az eredményeinkből arra következtettünk, hogy a katalizátor előkezelést legcélszerűbb 500 °C-on 2 óráig oxigénben, majd 300 °C-on hidrogénben végezni.

A 0,01 és 1,0 t% platinatartalom között 5 különböző Pt koncentrációjú katalizátormintát készítettünk, amelyek platina tartalmát röntgenfluoreszcencia analízissel határoztuk meg.

Növekvő platinatartalom esetén a katalizátor fajlagos felületének csökkenését figyeltük meg. A csökkenés egyenletesnek látszott 0,5 t% platinatartalomig, azonban az 1,0 t% platinatartalmú mintának a fajlagos felülete az eredeti felére csökkent.

A katalizátorokat a tervek szerint infravörös cellareaktorban kívántuk tesztelni. Ezt a rendszert úgy építettük meg, hogy az önhordó lemezkén adszorpciós fázisban lévő anyagok spektruma mellett a vele érintkező reaktánsok és termékek gázfázisú spektrumát is regisztrálni tudtuk. Az önhordó pasztilla készítésekor a por alakú katalizátort alkalmas nyomással olyan szilárd, diszk alakú lemezkévé préseltük, amelynek mechanikai szilárdsága megengedte a vele való manipulációt anélkül, hogy elrepedne, vagy esetleg összetörne. Ehhez viszont tanulmányozni kellett a katalizátor összenyomással szemben mutatott stabilitását. Növekvő nyomással készítve az önhordó lemezkéket, majd összetörve őket vizsgáltuk, hogy milyen szerkezeti változásokat okoz a nyomás növelése. Kimutattuk, hogy csak kicsi 5 bar alatti nyomások esetén nem tapasztalható az (100) reflexiók intenzitásának és a fajlagos felület értékének jelentős csökkenése, valamint a pórusméret eloszlási görbe alakjának, maximum helyének, és a TEM felvételeken a szerkezet rendezettségének megváltozása.

A reakciótermékek azonosítása a ciklohexén hidrogénezés-dehidrogénezés reakcióban

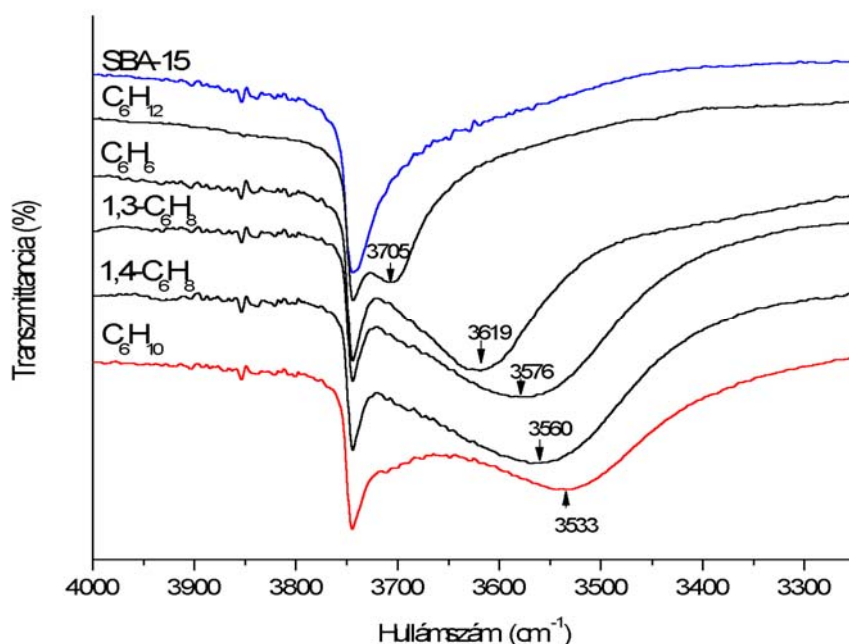
A reaktánsok és a reakció termékek gázfázisú spektrumaiban kiválasztottunk olyan sávokat, amelyek nem fednek át egymással és alkalmasak a gázfázis kvalitatív és kvantitatív analízisére. Ezek a frekvenciák láthatók az alábbi táblázatban.

3. táblázat A reaktánsok azonosításra kijelölt frekvencia tartományok

Vegyület	A gázfázisra jellemző sáv (cm ⁻¹)
Ciklohexán	2932 (ν _{CH,aszim})
	2862 (ν _{CH,szim})
	1456 (δ _{CH2})
Ciklohexén	3035 (ν _{CH})
	1665 (ν _{C=C})
1,3-ciklohexadién	3056 (ν _{CH,aszim})
1,4-ciklohexadién	3037 (ν _{CH})
Benzol	680 (ν _{CH})
	1482 (δ _{CH} és ν _{C-C})

A mérések során úgy jártunk el, hogy a különböző reakcióidőknél felvett spektrumokban az adott reakciókomponensre jellemző sáv intenzitása alatti területet integráltuk és ezt az értéket tekintettük a mennyiséggel arányos mérőszámnak. Ezeket az integrált terület értékeket ábrázoltuk a reakcióidő függvényében. A kapott fogyás-, illetve képződés görbéket hasonlítottuk össze.

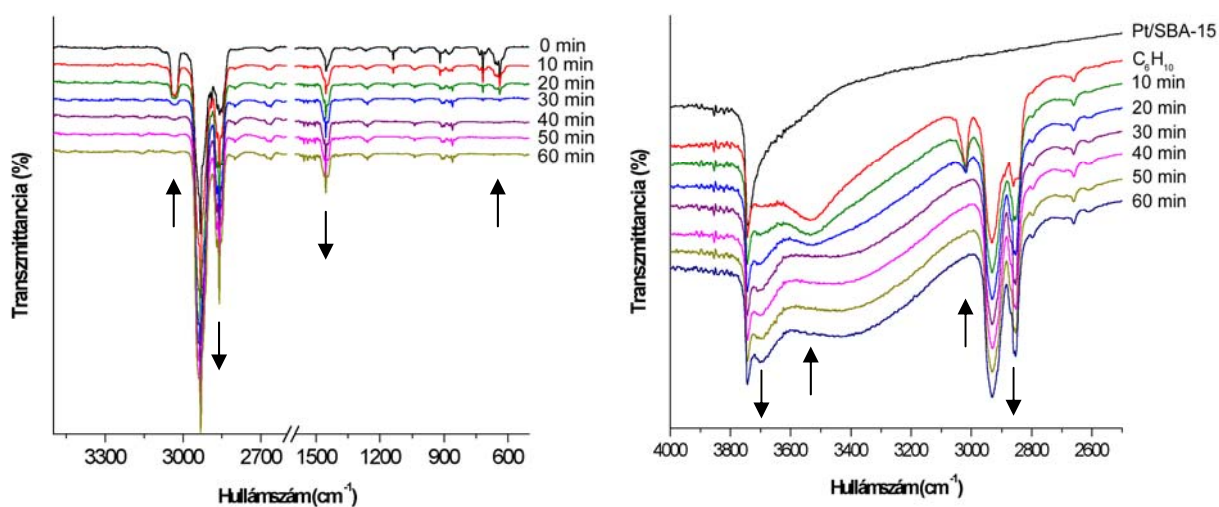
Azt tapasztaltuk, hogy az SBA-15 hordozó spektrumában lévő OH sávok az adszorbátum minőségétől függően tolódnak el. Ez látható az alábbi, 12. ábrán.



12. ábra. Az OH sávok eltolódása a különböző gázok adszorpciója során

Az eltolódás mértéke a ciklohexénél volt a legnagyobb és a ciklohexánál a legkisebb. Ezek az eltolódások kiegészítő információt adtak a reagáló rendszerről. Az SBA-15 szilikát OH csoportjairól az adszorbátumok leszívathatók jelezvén, hogy csak fizikai adszorpcióról van szó és nem kell a fémkomponens mellett az OH-csoportokon lejátszódó másodlagos reakciókkal számolnunk.

A mért infravörös spektrumok egy-egy példáját mutatja az alábbi, 13. ábra.



13. ábra. Spektrális változások a ciklohexén szobahőmérsékéleten végzett hidrogénezése során (0,1 t% Pt (NIPA)/SBA-15)

A reakcióparaméterek hatása

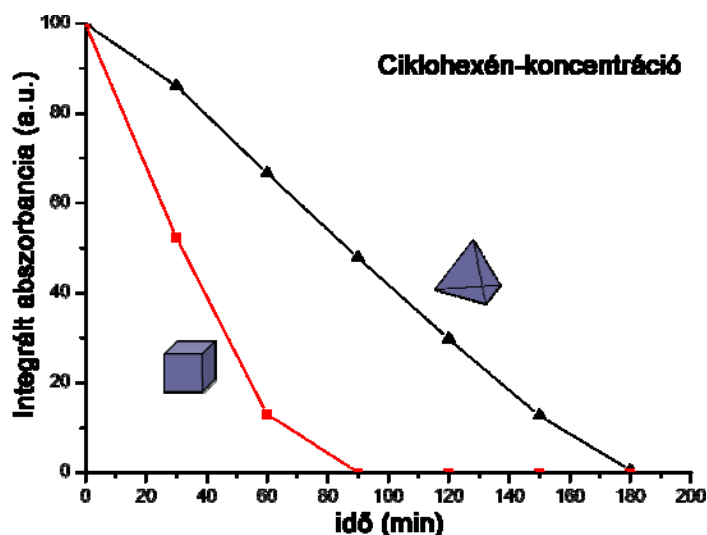
A katalitikus reakciók tanulmányozása során vizsgáltuk a részecskeméret, a reakcióhőmérséklet, a platina koncentráció és a platinarészecskék morfológiájának hatását. A részecskeméret reakciót befolyásoló hatásáról azt állapítottuk meg, hogy a kisebb méretű részecskéken nagyobb átalakulási sebesség észlelhető.

A ciklohexén hidrogénezése már szobahőmérsékleten gyorsan játszódik le. A hőmérsékletfüggés tanulmányozásához az alacsonyabb hőmérsékletek felé kell vizsgálnunk, amire megtettük a szükséges lépéseket.

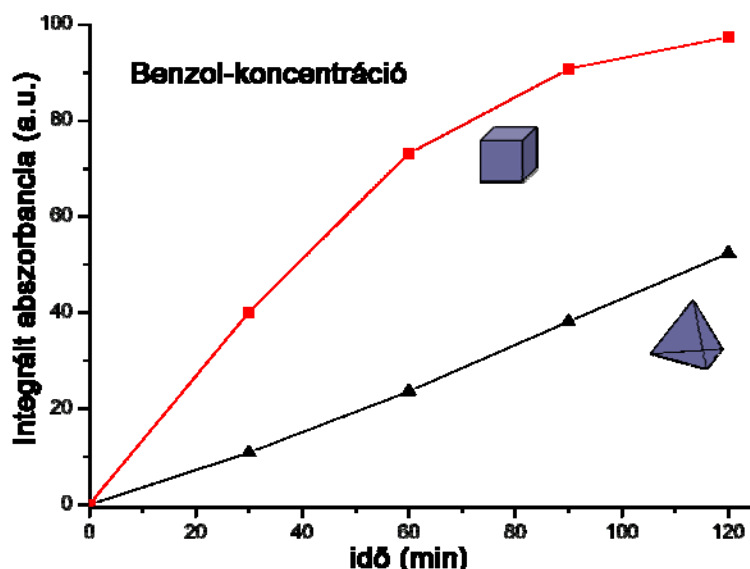
Nagyon kis platinakoncentrációnál nagyon hamar leállt a hidrogénezési reakció. Valószínű, hogy ebben az esetben (0,01 t%) platina koncentráció esetén nagyon kevés platina részecske van a katalizátorban, amelyek nagyon hamar lemérgeződnek. 0,05-1,0 t% Pt tartalom mellett a reakció kényelmesen mérhető volt. Igazoltuk azt az ismert jelleget, hogy a platinatartalom növekedésével a hidrogénezési reakció sebessége növekszik.

A morfológia hatása

Különbséget találtunk a köbös és a tetraédres morfológiájú részecskék katalitikus hatásában mind a hidrogénezés, mind a dehidrogénezés esetén. Azt találtuk, hogy mindkét reakcióban a köbös platinarészecskéken ment a reakció gyorsabban. Ez látható az alábbi, 14. és 15. ábrákon.



14. ábra. Ciklohexén hidrogénezés különböző morfológiájú nanorészecskéken 25 °C-on



15. ábra. Ciklohexén dehidrogénezés különböző morfológiájú nanorészecskéken 200 °C-on

A reakcióhőmérsékletnek nagyon jelentős hatását tapasztaltuk. 20 °C-ról 50 °C-ra emelve a reakcióhőmérsékletet a hidrogénezésben közel azonos reakció lefutást találtunk a két különböző alakú platina nanorészecskén. Ezek a kísérletek ismét aláhúzták az alacsony hőmérsékleteken való mérések szükségességét. Mindenesetre az egykristály felületeken tapasztalt reakciósebességbeli különbségek esetünkben is kimutathatók voltak. Pontosabb összehasonlításhoz azonban további kísérletek szükségesek, melyek folyamatban vannak a tanszéken.

A fémkomponens mérete a friss és a használt katalizátorban, a szintereződés lehetősége

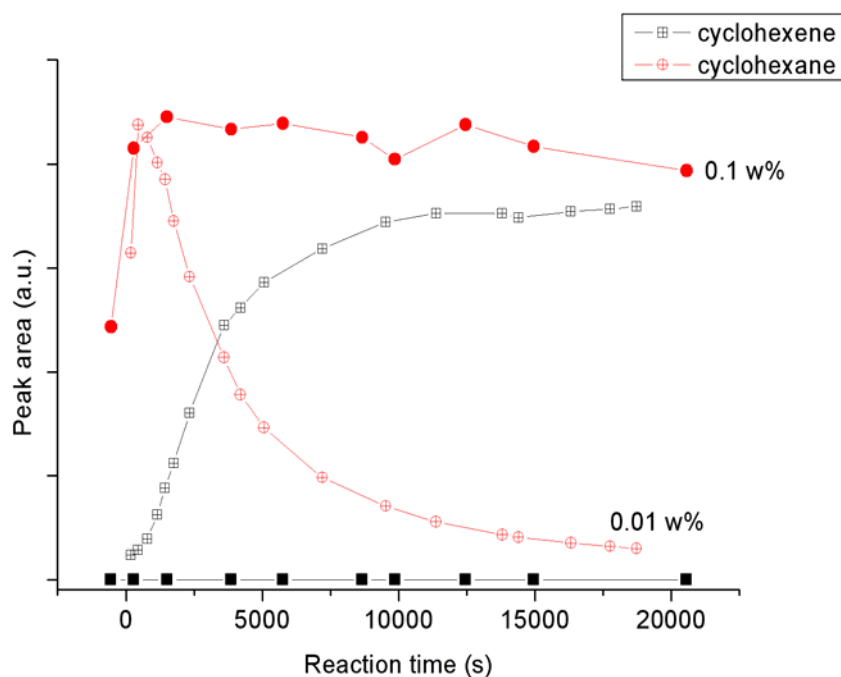
Érdekes kérdés a heterogén katalízisben, hogy mi a sorsa a katalitikusan aktív fémrészecskének. Megmaradnak-e az eredeti formájukban, vagy aggregálódnak, esetleg kivándorolnak a felületre a hordozó pórusaiból. Méréseink szerint az SBA-15 hordozóra felvitt platina részecskék mérete nem változott jelentősen a reakció előtti állapothoz képest a reakciók után. Ebből arra következtethetünk, hogy a hordozónak stabilizáló hatása lehet, különösen az ultrahangos kezeléssel készített mintáknál, amikor a részecskék döntő része a pórusokban foglal helyet.

4. táblázat A részecskék méretének változása a reakció alatt

Védő molekula	A szintézis módja	Részecskeméret (nm)	
		Szintéziskor	Reakció után
-	impregnálás	$5,5 \pm 2,79$	$4,6 \pm 2,03$
NIPA	impregnálás	$3,5 \pm 0,67$	$3,1 \pm 0,99$
NIPA	szonikálás	$3,2 \pm 0,74$	$3,1 \pm 1,44$
PVP	impregnálás	$3,3 \pm 0,64$	$3,2 \pm 0,75$
SPA	impregnálás	$7,4 \pm 1,59$	$7,4 \pm 2,9$
SPA	impregnálás	$16,2 \pm 5,02$	$16,8 \pm 4,03$

A táblázat adatai azt mutatják, hogy a platina fémrészecskék szintereződése nem játszódik le számottevő mértékben. Tehát feltételezhető, hogy az SBA-15 mezopórusos szilikátban a fémrészecskék stabilizálódnak, ami feltehetően a hasonló méreteknak köszönhető.

A 16. ábrán mutatjuk be az SBA-15 szilikáton stabilizált ródium nanorészecskék katalitikus aktivitását. A fárasztási kísérlet szerint a kis (0,01 w%) ródium koncentrációnál a katalizátor nagyon hamar elveszti aktivitását. Nem ez a helyzet a 0,1 t% ródium-tartalmú mintánál, ahol több órán keresztül működött a katalizátor jelentős aktivitás csökkenés nélkül.



16. ábra. A ródium-tartalmú katalizátorok katalitikus aktivitásának változása a reakcióidővel.

A vasoxid és kobaltoxid nanorészecskéket tartalmazó, szén nanocsöveken deponált katalizátorok katalitikus aktivitását a CO hidrogénezési reakcióban tanulmányoztuk az MTA Izotópkutató Intézettel együttműködve. Azt tapasztaltuk, hogy a kobalt katalizátoron a reakciósebesség nagyobb, mint a vaskatalizátoron.

A CdS-ot tartalmazó titanát nanocső katalizátor fotokatalitikus hatást mutatott vizes közegben, szobahőmérséklet körül, látható fény hatására. Ennek a jelenségnek további vizsgálata folyamatban van.

A szakirodalomban még nem leírt, új szintézismódszert dolgoztunk ki mezopórusos szenek szintézisére. A szintézishez szilika nanorészecskéket használtunk templátként, s ezáltal lehetőség nyílt előre tervezetten különböző pórusméret eloszlású mezopórusos szén katalizátor hordozók, illetve adszorbensek előállítására. Egyik megoldás szerint az egységes pórusrendszerrel előállított anyag fajlagos felülete $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ volt. Új szintézis módszert dolgoztunk ki Pt és Rh nanorészecskék szintézisére mezopórusos szén hordozón.

Ezen eredmények szolgálnak bizonyítékkul a 3. munkaszakaszban vállalt feladatok teljesítéséhez.

Összefoglalva

A pályázatban leírt kutatási feladat megoldásában az alábbiakban összegezhető eredmények születtek.

1. Kidolgoztunk módszereket különböző morfológiájú nemesfém nanorészecskék szintézisére vizes közegben. Több felületvédő anyagot teszteltünk, amelyek közül a PVP és a NIPA bizonyult általánosan alkalmazhatónak. Részletesen tanulmányoztuk az előregyártott nemesfém katalizátor szemcsék nanoméretben való előállítását. Kidolgoztuk, hogy hogyan célszerű ezeket a nemesfém nanorészecskéket tartalmazó általában vizes szuszpenziókból a fémkomponenst szilárd hordozó, felületére deponálni.
2. Kísérletekkel bizonyítottuk, hogy készíthetők katalizátorok úgy is, hogy a katalizátor hordozó anyag és a katalitikusan aktív komponens egyaránt nanométer méretűek. Bizonyítottuk, hogy a szén nanocsöveken hordozott, előregyártott vasoxid, illetve kobaltoxid nanorészecskék jó aktivitást mutatnak a CO hidrogénezési reakcióban (FT reakció). Katalitikus hidrogénezésben bizonyítottuk a titanát nanocsövekkel hordozott Pt nanorészecskék katalitikus aktivitását a ciklohexén hidrogénezésben.
3. A titánát nanocsövek és nanoszálak szintézisére új módszert dolgoztunk ki és a módszerekről valamint a szintézishez használt eszközről szabadalmi bejelentést tettünk. Titanát nanocsövekre két módszerrel, közvetlen szintézissel, illetve Cd^{2+} ioncserét követő szulfidálással olyan fotokatalitikusan aktív katalizátor állítható elő, amely a látható fény tartományában működik.
4. A titánát nanocsövek és nanoszálak polimerkémiai hasznosításával is foglalkoztunk, amely téma nem esett közvetlenül a pályázat témakörébe, de szerettük volna a kidolgozott nanocső szintézisek eredményét a lehető legteljesebben lefedni.
5. A szakirodalomban még nem leírt, új szintézismódszert dolgoztunk ki mezopórusos szén szintézisére. A szintézishez szilika nanorészecskéket használtunk templátként, s ezáltal lehetőség nyílt előre tervezetten különböző pórusméret eloszlású mezopórusos szén katalizátor hordozók, illetve adszorbensek előállítására. Egyik megoldás szerint az egységes pórusrendszerrel előállított anyag fajlagos felülete $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ volt.
6. Új szintézis módszert dolgoztunk ki Pt és Rh nanorészecskék szintézisére mezopórusos szén hordozón.